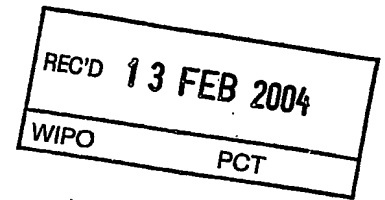


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

E 03 / 14558

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

102 61 745.7

Anmeldetag:

30. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:

SGL CARBON AG, Wiesbaden/DE

Bezeichnung:Kathodensysteme zur elektrolytischen Aluminium-
gewinnung**IPC:**

C 25 C, C 25 B, C 04 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 10. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt**Der Präsident**

Im Auftrag

Faust

Kathodensysteme zur elektrolytischen Aluminiumgewinnung

Die Erfindung betrifft Kathodensysteme zur elektrolytischen Aluminiumgewinnung, insbesondere solche mit verbesserter Standzeit.

5

Bei der elektrolytischen Gewinnung von metallischem Aluminium im Hall-Héroult-Prozeß wird Aluminiumoxid, gelöst in der ca. 20-fachen Menge an geschmolzenem Kryolith ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) als Flussmittel, bei einer Temperatur von ca. 960 °C in Elektrolysezellen durch Gleichstrom zerlegt (bei einer Spannung von 4 bis 5 V und einer Stromstärke von 80 000 bis 500 000 A). Das flüssige Aluminium sammelt sich auf dem Boden der mit Kohlenstoff ausgekleideten, als Kathode dienenden Wanne unter der vor Rückoxidation weitgehend schützenden Schmelze. Die als Anode wirkenden Kohlenstoffelektroden (Block- oder Söderberg-Anoden) werden allmählich durch den freiwerdenden Sauerstoff verbraucht.

10

15

Geeignete Elektrolysezellen bestehen üblicherweise aus einer Stahlwanne, die innen mit einem wärmeisolierenden Material belegt ist. Der Boden der Elektrolysezellen besteht aus mehreren auf dem Isoliermaterial parallel angeordneten Kathodenblöcken, deren Fugen untereinander und zum Rand mit Stampfmassen aus Mischungen von Kohlenstoff-Körnungen und Steinkohlenteer oder Steinkohlenteerpech abgedichtet werden. Das Material für die Kathodenblöcke besteht meist aus Anthrazit (neuerdings auch Graphit oder Koks oder deren Mischungen mit Anthrazit), der bei 1200 °C oder höher calciniert, dann gemahlen und nach der Teilchengröße klassifiziert wird. Eine geeignete Teilchengrößefraktion wird mit Pech gemischt und zu Blöcken geformt. Anschließend wird das Bindepech bei erhöhter Temperatur zu einem im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehenden Material umgewandelt. Dabei werden graphitierte (Behandlung bei ca. 3000 °C), sogenannte "halbgraphitierte" (Behandlung bei ca. 2300 °C), sogenannte "halb-graphitische" (graphitische Partikel, jedoch Behandlung des Blocks bei ca. 1200 °C), und amorphe Blöcke (Partikel sind nicht oder nur teilweise graphitiert, Behandlung des Blocks bei ca. 1200 °C) unterschieden.

20

25

Die Stromabführung aus dem flüssigen Elektrolyten und der den Boden bedeckenden Aluminiumschmelze erfolgt durch Stahlbarren oder Kollektoren, die elektrisch leitend mit den Kathodenblöcken verbunden sind.

- 5 Auch bei den Kathodenblöcken wird ein Verbrauch des Materials durch Abtrag beobachtet, der die Lebensdauer der Elektrolysezelle bestimmt; üblicherweise liegt diese bei 1500 bis 3000 Tagen. Der Abtrag ist nicht gleichmäßig über die Länge der Kathodenblöcke, sondern man beobachtet, insbesondere bei graphitierten Kathodenblöcken, zwei Maxima des Abtrags in der Nähe der Seitensteine, und ein Minimum in der Mitte der Länge der Kathodenblöcke (W-förmiges Profil).
- 10 Durch den ungleichmäßigen Abtrag wird naturgemäß die Nutzungsdauer durch die Stellen des größten Abtrags bestimmt.

Die Nutzungsdauer der Kathodenblöcke ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

- 15 M. Sørli und H.A. Øye haben in J. Appl. Electrochemistry **19** (1989), S. 580 bis 588, systematisch über die verschiedenen Einwirkungen auf die Kathodenmaterialien, Abdichtungen und Seitensteine und deren Auswirkungen auf die Nutzungsdauer berichtet.

- 20 In der EP-A 0 284 298 werden verbesserte Abdichtmaterialien zur Verbindung der Kathodenblöcke beschrieben. Sie neigen weniger zur Rißbildung als bekannte Abdichtmaterialien und verringern dadurch das Versagensrisiko. Diese Maßnahme ändert jedoch nichts an dem ungleichförmigen Abtrag über die Kathodenblocklänge.

- 25 In der WO-A 97/48838 sowie in Aluminium **72**, 1996, Heft 11, Seiten 822 bis 826, wird die Verbesserung des Stromübergangs zwischen den (hier plattenförmig ausgeführten) Stahlkollektoren und der Kathode durch Einsatz von Kontaktstiften in der Grenzfläche beschrieben. Das Anbringen dieser Kontaktstifte und das Herausarbeiten der Aussparungen auf der Gegenseite sind jedoch mit erheblichem Aufwand verbunden.

- 30 In der WO-A 00/46426 wird ein einteiliger Graphit-Kathodenblock beschrieben, der parallel zur Längsachse unterschiedliche spezifische elektrische Widerstände aufweist, wobei der Widerstand in der Nähe der Enden des Blocks höher ist als in der Mitte. Diese Differenzierung wird erreicht

durch unterschiedliche Wärmebehandlung bei der Graphitierung, nämlich die Anwendung von Temperaturen von 2200 bis 2500 °C im Bereich der Enden, und 2700 bis 3000 °C im Bereich der Mitte der Kathodenblöcke. Solche unterschiedlichen Temperaturen lassen sich durch mangelhafte Isolation der Graphitierungsöfen erreichen. Eine andere Möglichkeit ist, die Stromdichte bei der Graphitierung entsprechend unterschiedlich zu wählen, und dadurch die erzeugte Joule'sche Wärme ungleichmäßig über den zu graphitierenden Kathodenblock zu verteilen. Während die erstgenannte Möglichkeit aus ökonomischen Gründen zu verwerfen ist, bedingt die zweite Möglichkeit einen zusätzlichen Aufwand in der Fertigung im Graphitierungsschritt, der jeweils auf die spezielle Kathodenform hin zu optimieren ist.

Eine andere Ausführungsform einer Kathode mit verbesserter Lebensdauer wird in der WO-A 00/46427 beschrieben. Hier wird eine Graphit-Kathode mit einer carbonisierbaren Substanz unter vermindertem Druck bei erhöhter Temperatur imprägniert, wobei Temperatur und Zeit so gewählt werden müssen, daß die Substanz ausreichend fließfähig ist, um die Poren der Kathode zu füllen, und anschließend wird die imprägnierte Kathode bei einer Temperatur unterhalb von 1600 °C carbonisiert. Es werden daher zusätzliche Arbeitsschritte bei der Kathodenfertigung erforderlich.

In der WO-A 00/46428 schließlich wird eine Graphitkathode beschrieben, deren spezifischer elektrischer Widerstand in der Richtung senkrecht zu ihrer Längsachse höher ist als der in Richtung der Längsachse. Dieser Unterschied im Widerstand wird erreicht durch Einsatz unterschiedlicher Materialien zur Herstellung der Kathode, wobei mindestens einige anisotrop sind, und durch Herstellung unter Bedingungen, die die Orientierung von Teilchen begünstigen, wie Extrusion oder Rüttelverdichtung. Diese Verfahrensweise erfordert spezielle (Zusatz-)Materialien sowie angepaßte Herstellungsverfahren.

Alle genannten Maßnahmen implizieren also besonderen zusätzlichen Aufwand bei der Herstellung der Kathoden.

Es besteht daher die Aufgabe, durch einfache Maßnahmen den Abtrag der Kathodenblöcke über die Länge der Blöcke möglichst gleichmäßig zu gestalten. Insbesondere ist es gewünscht, den Herstellprozeß für die Kathoden einheitlich zu belassen, um die Vielfalt in der Produktion nicht unnötig zu erhöhen.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Unterteilung der Stromabführung von der Kohlenstoffkathode in mehrere Zonen. Dies kann erreicht werden durch Aufteilung der die elektrische Verbindung zwischen der Kathode und den Kollektoren bewirkende Kontaktmasse oder Stampfmasse in mehrere Zonen, in denen Material mit unterschiedlicher Leitfähigkeit bzw. unterschiedlichem elektrischen Widerstand eingesetzt wird, oder durch mehrteilige Ausführung der Stahlbarren oder Kollektoren.

Gegenstand der Erfindung sind daher Kathodensysteme für die elektrolytische Aluminiumgewinnung, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Richtung ihrer langen Achse auf der Seite der Stromabführungen von der Kathode zum Kollektor in mindestens zwei Teile mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand geteilt sind, derart daß der elektrische Widerstand von den freien Enden des Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil der Randzone der Kathode mindestens das 1,2-fache des elektrischen Widerstands von den freien Enden des Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil der Mitte der Kathode beträgt. Dabei sind entweder die Kontaktmasse oder der Kollektor in Zonen unterschiedlichen Widerstands aufgeteilt.

Unter Kathodensystem wird hier die Kombination aus Kathodenblock, dem Kollektor und der Kontakt- oder Stampfmasse verstanden, die den elektrischen Kontakt zwischen Kathodenblock und Kollektor bewirkt.

Ein Weg zur Realisierung der erfindungsgemäßen Lösung ist dadurch gegeben, entlang der Länge der Kathodensysteme unterschiedliche Materialien mit unterschiedlichem Übergangswiderstand zwischen dem Kollektor und dem Kohlenstoffmaterial der Kathode einzusetzen. Ein weiterer Weg zur Realisierung ist, mehrteilige Kollektoren einzusetzen, wobei Material und Leitungsquerschnitt der Kollektorenteile entsprechend dem gewünschten Widerstand zwischen einer gegebenen (der Schmelze zugewandten) Stelle des Kathodenblocks und den freien Ende der Kollektoren gewählt werden.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Verfahren zur Kontaktierung von Kathoden und Kollektoren durch mindestens zwei in ihrer elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlichen Kontakt- oder Stampfmassen, Verfahren zur Herstellung geeigneter Kollektoren mit dem beschriebenen mehrteiligen Aufbau sowie die Anwendung unterschiedlicher Kontakt- oder Stampfmassen oder

mehrteiliger Kollektor-Ausführungsformen in Kathodensystemen zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Aluminium.

Die Kontakt- oder Stampfmasse dient sowohl der mechanischen Festigkeit der Kombination aus Kollektor und Kathode sowie auch der elektrischen Kontaktierung zwischen diesen Teilen des Kathodensystems. Üblich ist beispielsweise das Ausgießen des Spalts zwischen Kollektor und der Kathode mit Gußeisen. Andererseits werden auch mit partikulärem Kohlenstoff (Anthrazit und/oder Graphit) und/oder mit Metallteilchen (Pulver, Schrot, Fasern, Whisker oder Plättchen; insbesondere aus Eisen oder Eisenlegierungen wie Stahl) gefüllte Stampfmassen verwendet, deren Bindemittel Teere (besonders Steinkohlenteer) oder Pech (besonders Steinkohlenteerpech) sind. Durch die Wahl von Art (Zusammensetzung, Teilchengröße und deren Verteilung) und Menge des die Leitfähigkeit bewirkenden Füllstoffes kann die Leitfähigkeit bzw. der elektrische Widerstand variiert werden. Ebenso ist es möglich, Klebstoffe, insbesondere Zwei- oder Mehr-Komponenten-Klebstoffe wie solche auf Basis von Epoxidharzen oder Phenolharzen einzusetzen, die ebenfalls durch Zusatz von partikulärem Metall und/oder Kohlenstoff in Form von Anthrazit- und/oder Graphit-Pulvern eine ausreichende Leitfähigkeit im gewünschten Maß erhalten.

Bevorzugt werden mindestens zwei unterschiedliche Kontaktmassen zur Kontaktierung von Kathoden und Kollektoren eingesetzt, wobei die Grenze zwischen Zonen unterschiedlichen Materials senkrecht zur langen Achse der Kollektoren verläuft. Dabei ist der Übergangswiderstand zwischen Kollektor und Kathode in der Mitte der Länge der Kathode kleiner als der Übergangswiderstand im Bereich der Enden der Kathode.

Es ist weiter bevorzugt, daß im Bereich der Mitte der Kathodenlänge die Kontaktmasse Gußeisen ist. Im Bereich der Enden der Kathodenlänge wird vorzugsweise eine Kontaktmasse eingesetzt, die ausgewählt ist aus mit elektrisch leitfähigen Teilchen gefüllten Teeren, Teerpechen, Kunstharzen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen, und Klebstoffen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen.

Als elektrisch leitfähige Teilchen sind Teilchen aus partikulärem Kohlenstoff und Metallteilchen in Form von Pulvern, Schrot, Fasern, Whiskern und/oder Plättchen besonders bevorzugt.

Toda et. al., in "Light Metals 1999", hrsg. von C. E. Eckert, Warrendale, PA, USA, beschreibt Untersuchungen über den Übergangswiderstand zwischen Kollektorstäben und Kathodenmaterial mit zwei verschiedenen Kontaktmassen unterschiedlicher Leitfähigkeit. Beide untersuchten Massen führten zu sehr niedrigem Übergangswiderstand von unter $0,1 \Omega/\text{mm}^2$. Es gibt jedoch keinen Hinweis darauf, Kontaktmassen unterschiedlicher Leitfähigkeit nebeneinander zu verwenden und dadurch den Übergangswiderstand in einer Zone gezielt niedriger einzustellen als in einer benachbarten Zone.

Die Aufteilung der Kontaktmasse bzw. des Kollektors in Zonen unterschiedlicher Leitfähigkeit bzw. unterschiedlichen elektrischen Widerstands wird bevorzugt so vorgenommen, daß die Stromdichte an der Stelle des Übergangs von der Kathode zu der ihren Boden bedeckenden Aluminiumschmelze über die Kathodenlänge möglichst gleichmäßig ist. Als "möglichst gleichmäßig" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Ausführungsform bezeichnet, bei der die Stromdichte sich über die Kathodenlänge um nicht mehr als den Faktor 2 ändert. Bevorzugt ist eine Änderung um einen Faktor von maximal 1,5, besonders bevorzugt um einen Faktor von maximal 1,3.

Werden unterschiedliche Kontaktmassen auf Basis von Klebstoffen bzw. Kontaktmassen mit Teeren oder Pechen als Binder eingesetzt, so wird bevorzugt die Aussparung auf der Unterseite der Kathodenblöcke mit den Kontaktmassen unterschiedlichen Widerstands so weit gefüllt, daß nur geringe Mengen beim Montieren der Kollektorstäbe austreten. Es ist erfindungsgemäß auch möglich, Zonen durch Ausgießen mit geschmolzenen Metallen, bevorzugt wird dafür Gußeisen, zu kontaktieren. Die unterschiedlichen Kontaktierungsmöglichkeiten lassen sich auch nacheinander an denselben Kathodenblöcken realisieren.

Der spezifische Widerstand der gewählten Kontaktmassen läßt sich in einfacher Weise durch unterschiedliche Zusammensetzung gezielt einstellen. Dabei können dieselben Bindemittel oder Bindemittelmischungen als Matrix mit (nach Art und/oder Menge) unterschiedlichen die Leitfähigkeit bewirkenden Zusätzen gefüllt werden; es ist aber auch möglich, die Bindemittel oder Bindemittelmischungen je nach Art und Menge des leitfähigen Füllstoffs zu variieren, um eine ähnliche Verarbeitungsviskosität zu erreichen und dadurch die auf den Kathodenblock bei der Montage wirkenden Kräfte auszugleichen.

Die Teilung der Kollektoren in Zonen mit unterschiedlichem Widerstand läßt sich so durchführen, daß der Kollektor aufgeteilt wird in Stücke von unterschiedlichem Querschnitt, wobei die verwendeten Metalle gleich oder verschieden sein können, oder in Stücke aus Metallen mit unterschiedlicher Leitfähigkeit, wie beispielsweise Kupfer und Stahl. Selbstverständlich ist es auch möglich, Querschnitt und Material der Kollektorteile gleichzeitig zu variieren. Wegen der meist unterschiedlichen thermischen Ausdehnung verschiedener Metalle ist es bevorzugt, den gewünschten unterschiedlichen Widerstand durch Verwendung desselben Metalls und unterschiedlicher Querschnitte zu realisieren. Erfindungsgemäß ist es jedoch auch möglich, verschiedene Metalle einzusetzen, wobei dann bevorzugt Metallteile mit unterschiedlichem spezifischen Widerstand in Richtung zu der der Schmelze zugewandten Seite der Kohlenstoffkathode auf einem gemeinsamen Träger aus einem gut leitenden Metall (beispielsweise Kupfer) angeordnet werden.

Die Zonen des Kollektors mit unterschiedlichem Widerstand werden voneinander durch einen flächigen Isolator getrennt. Bevorzugt wird (wegen seiner hohen thermischen Stabilität) Glimmerfolie eingesetzt. Der Zusammenhalt von derart zusammengesetzten Kollektoren wird durch geeignete Befestigungsmittel sichergestellt, insbesondere Manschetten aus Blech.

Es ist auch möglich, ohne derartige Befestigungsmittel auszukommen, wenn ein Aufbau gewählt wird, bei dem ein Metallbarren aus einem gut elektrisch leitenden Material mit einer isolierenden Folie und einer Hülse aus schlechter leitendem Material umkleidet wird. Diese Umkleidung wird so weit ausgeführt, daß der Barren in der Mitte der Kathodensystem-Länge direkt mit der Kohlenstoffkathode in Verbindung steht. Im Außenbereich, also zu den Enden des Kathodensystems hin, erfolgt die elektrische Verbindung ausschließlich über die Hülse.

In allen Fällen ist es möglich, zwei Kollektor-Halbstäbe oder einen durchgehenden Kollektor einzusetzen, wobei der durchgehende Kollektor und die Halbstäbe in geeigneter Weise in Zonen unterschiedlichen Widerstands geteilt sind.

Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden durch die Zeichnungen erläutert. Dabei zeigen

- die Fig. 1 einen Längsschnitt durch ein Kathodensystem mit zwei Kontaktmassen unterschiedlichen Widerstands; und
- 5 die Fig. 2 einen Querschnitt längs der Linie II-II' durch ein Kathodensystem mit einem Kollektor, der mit der Kathode durch eine Kontaktmasse verbunden ist; und
- die Fig. 3 einen Querschnitt längs der Linie III-III' durch ein Kathodensystem mit einem Kollektor, der mit der Kathode an dieser Stelle durch Ausgießen mit Gußeisen verbunden ist; und
- 1 die Fig. 4 einen Längsschnitt durch ein Kathodenende, in dem der Kollektor (Stahlträger) in zweigeteilter Form zu sehen ist; und
- 15 die Fig. 5 einen Längsschnitt durch ein Kathodenende, in dem der Kollektor aus verschiedenen Metallen unterschiedlicher Leitfähigkeit ausgeführt ist; und
- die Fig. 6 einen Längsschnitt durch ein Kathodenende, in dem der Kollektor (Stahlträger) in zweigeteilter Form zu sehen ist, und worin die Ausführung der Isolation mit rechtwinkliger Einpassung vergrößert dargestellt ist; und
- 20 die Fig. 7 eine alternative Ausführungsform zu der in Fig. 6 dargestellten, hier mit stumpfwinkliger Einpassung; und
- die Fig. 8 einen Längsschnitt durch eine Kathode mit einem dreigeteilten Kollektor; und
- 25 die Fig. 9 den Querschnitt durch einen in zwei Zonen aufgeteilten Kollektor, dessen Teile durch eine Manschette mechanisch und elektrisch isoliert verbunden sind; und
- 30 die Fig. 10 einen Querschnitt der in Fig. 4 dargestellten Ausführungsform längs der Linie X-X'; und
- die Fig. 11 einen Querschnitt der in Fig. 4 dargestellten Ausführungsform längs der Linie XI-

XI'; und

die Fig. 12 einen Querschnitt durch einen in zwei Zonen aufgeteilten Kollektor, wobei die Zone mit höherem Widerstand in Form einer Hülse ausgebildet ist.

5

Die Fig. 1 zeigt einen Längsschnitt durch ein Kathodensystem mit herkömmlichem Kollektorstab 2, der über zwei Kontaktmassen 13 und 14 mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand mit der Kathode 1 verbunden ist. Dabei ist der Übergangswiderstand vom Kollektor 2 durch die Kontaktmasse 13 größer als der über die Kontaktmasse 14, erfindungsgemäß mindestens um einen Faktor 1,2, bevorzugt mindestens 1,5, und insbesondere mindestens einen Faktor 2. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Material der Kontaktmasse 14 Gußeisen, während das Material der Kontaktmasse 13 ein mit Kohlenstoff- und/oder Metallteilchen gefülltes Teerpech, Kunstharz oder Kunstharz-Kleber ist.

15

Die Fig. 2 und 3 zeigen Querschnitte längs der Linien II-II' bzw. III-III' aus der Fig. 1. Auch in diesen Fällen werden die Kontaktmassen 13 und 14 so gewählt, daß sich für den Übergangswiderstand zwischen dem Kollektor 2 und der Kathode 1 an den Stellen der Schnitte II-II' (R^{II}) und an der Stelle III-III' (R^{III}) die folgenden Verhältnisse ergeben:

20

$R^{III} : R^{II} = 1:1,2 \text{ bis } 1:100$; bevorzugt $1:2 \text{ bis } 1:80$, und insbesondere $1:5 \text{ bis } 1:60$.

25

In der Fig. 4 ist ein Längsschnitt durch eine Kathode 1 mit Kollektor 2 dargestellt, das Material 3 der Kathode ist ausgewählt aus Graphit, halbgraphitischen, halb-graphitiertem und amorphen Kohlenstoff, wobei Graphit-Kathoden wegen ihrer besseren Leitfähigkeit bevorzugt werden. Der Kollektor besteht in dieser Ausführungsform aus zwei Zonen 4 und 5, die wegen ihres unterschiedlichen Querschnitts unterschiedlichen elektrischen Widerstand aufweisen. Dabei können die Materialien 4 und 5 gleich oder verschieden sein. Die beiden Zonen 4 und 5 sind durch eine Zwischenlage 6 eines isolierenden Materials elektrisch voneinander getrennt, das die Betriebstemperatur der Kathode von ca. 960 °C unbeschadet überstehen muß. Bevorzugt werden mineralische Isoliermaterialien wie Glimmerscheiben verwendet. Die erforderliche mechanische Festigkeit wird in dieser Ausführungsform dadurch erreicht, daß die Zone 4 mit der höheren Leitfähigkeit auch den größeren Querschnitt aufweist. In einer weiteren bevorzugten

30

Ausführungsform ist es möglich, die Teile 5 und 4 des Kollektors mechanisch miteinander zu verbinden, ohne sie elektrisch zu verbinden.

5 Dazu kann beispielsweise, wie in Fig. 9 dargestellt, eine Manschette 15 aus einem Metallband, beispielsweise einem Stahlband, um den Kollektor aus den Teilen 4 und 5 angebracht werden, wobei die Manschette 15 gegenüber den Kollektorteilen 4 und 5 durch einen Isolator 6', beispielsweise eine Glimmer-Zwischenlage, isoliert ist. Die Teile 4 und 5 des Kollektors sind durch eine isolierende Zwischenlage 6 voneinander elektrisch getrennt. Die Spannvorrichtung für die Manschette ist auf dieser Zeichnung nicht dargestellt.

15 Eine andere Ausführungsform der Erfindung mit einem mehrteiligen Kollektor 2 zeigt die Fig. 5, wobei der Kollektor zusammengesetzt ist aus einer dünnen Platte 11 eines Metalls mit niedrigem Widerstand, wie beispielsweise Kupfer, und zwei dickeren Platten 9 und 10 eines Metalls mit höherem Widerstand, aber auch höherer Festigkeit und Steifigkeit, wie bevorzugt Stahl. Die Platte 11 ist gegen die Platte 9 elektrisch isoliert, aber mit der Platte 10 leitend verbunden. Dadurch wird der Widerstand auf dem Weg vom Kontakt am Ende 12 des Kollektors bis zu Berührungszone zwischen der Platte 10 und der Kathode geringer als der Widerstand auf dem Weg vom Kontakt am Ende des Kollektors 12 bis zur Berührungszone der Platte 9 und der Kathode 1. Der spezifische elektrische Widerstand der Materialien der Platten 9, 10 und 11 und ihre Geometrie (Querschnittsfläche) ist gemäß den obigen Ausführungen so gewählt, daß der Widerstand vom Ende 12 des Kollektors bis zur Berührungszone der Kathode 1 und den Platten 10 bzw. 9 ein Verhältnis von mindestens 1:1,2 aufweist, insbesondere ist das Verhältnis der Widerstände so gewählt, daß die Stromdichte beim Übergang von der Kathode 1 zur Aluminiumschmelze im Boden der Zelle möglichst gleichmäßig ist. Auch in dieser Ausführungsform werden die Platten 9, 10 und 11 mechanisch miteinander verbunden, wie es prinzipiell in Fig. 9 dargestellt ist.

Unter möglichst gleichmäßig wird verstanden, daß das Verhältnis der Stromdichte in der Randzone zur Stromdichte in der Mittelzone der Kathode 1 nicht mehr als 2:1 beträgt, bevorzugt nicht mehr als 1,5:1, und besonders bevorzugt nicht mehr als 1,2:1.

30 In den Fig. 6 und 7 sind alternative Ausführungsformen der Isolation im Fall eines zweigeteilten Kollektors 2 dargestellt: in Fig. 6 hat das Kollektorteil 4 eine rechtwinklig begrenzte Aussparung,

während in Fig. 7 die Aussparung im Teil 4 einen stumpfen Winkel aufweist. Diese Ausführung gemäß Fig. 7 hat sich als vorteilhaft für die Einbringung der isolierenden Zwischenschicht 6 erwiesen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, die nicht gezeigt ist, ist es auch möglich, den Winkel derart zu verrunden, daß ein plättchenförmiger mineralischer Isolator wie Glimmer nicht bricht.

Die Fig. 8 zeigt einen Aufbau eines Kathodensystems mit einer Kathode 1, wobei der Strom über einen Kollektor 2 abgeführt wird. In dieser Ausführungsform sind die Kollektoren 2 jeweils aus drei Teilen oder Zonen 5, 7 und 8 zusammengesetzt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit wieder die Manschetten nicht dargestellt werden.

Die Widerstände in der Ausführungsform mit Kollektoren mit drei Zonen unterschiedlichen elektrischen Widerstands gemäß der Fig. 8 von dem Ende 12 zu Zone 5 ($=R_{12/5}$), von dem Ende 12 zur Zone 7 ($=R_{12/7}$) und von dem Ende 12 zur Zone 8 ($=R_{12/8}$) verhalten sich bevorzugt wie in der folgenden Tabelle dargestellt:

Widerstandsverhältnis	$R_{12/5} : R_{12/8}$	$R_{12/5} : R_{12/7}$
Maximal	100	50
	bevorzugt 80,	bevorzugt 45
	besonders bevorzugt 60	besonders bevorzugt 40
Minimal	1,5	1,2
	bevorzugt 2	bevorzugt 1,5
	besonders bevorzugt 30	besonders bevorzugt 10

Bei der Montage von Kollektor und Kathodenblock muß darauf geachtet werden, daß die Stromabführung im Bereich mit mehreren Kollektorzonen gemäß der in den Fig. 4 (Längsschnitt) und Fig. 9 (Querschnitt) gezeigte Ausführungsform nur über die der Kathode zugewandte Kollektorzone erfolgt.

Dazu wird an den beiden Seiten des Kollektors entsprechend der Länge der geteilten Zonen ein flächiger Isolator, beispielsweise eine Glimmerfolie, so eingelegt, daß keine elektrische Verbindung der Kathode mit der Zone des niedrigeren Widerstands des Kollektors in diesem Bereich vorliegt.

Die Fig. 10 zeigt einen entsprechenden Aufbau (Schnitt X-X' in der Fig. 4), bei dem an beiden Seiten des Kollektors im Bereich der geteilten Zonen Isolierfolien 6'' und 6''' eingelegt sind, und die durch die Stampfmasse 13 in ihrer Position fixiert werden können. Ansonsten bewirkt die Stampfmasse in bekannte Weise die elektrische Kontaktierung (hier zwischen der Zone 5 und der Kathode) und die Fixierung von Kollektor 2 und Kathode 1.

Im Bereich des Schnitts XI-XI' der Fig. 4, der in Fig. 11 dargestellt ist, ist naturgemäß eine derartige Isolierung an der Seite nicht mehr erforderlich. Daher ist in diesem Bereich der Übergangswiderstand zwischen der Kathode 1 und dem Kollektor 2 über die Stampfmasse 13 wegen der größeren Kontaktfläche auch erheblich geringer, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Stromdichte in diesem Bereich dient.

Bei einer Aufteilung der Kollektoren in mehr als zwei Zonen muß ebenfalls an den Seiten isoliert werden. Die Notwendigkeit der Isolierung an den Seiten läßt sich vermeiden, wenn die Zone höheren Widerstands im Kollektor nicht als der Kathode zugekehrte Platte, sondern in Form einer Hülse ausgeführt ist, die den Kollektor mindestens soweit umschließt, wie der Kontakt über die Stampfmasse gegeben ist. In der Fig. 12 ist eine Ausführungsform dieser Art im Querschnitt dargestellt, wobei der Innenteil 4 des Kollektors 2 an drei Seiten von einer Hülse 5 höheren Widerstands umgeben ist. Hier ist eine Isolierung 6 nur im Inneren des Kollektors erforderlich; der geringere Aufwand bei der Montage des Kollektors steht dem erhöhten Konstruktionsaufwand dieser Form gegenüber, wobei je nach den Gegebenheiten der Zellkonstruktion die eine oder die andere Form der Ausführung vorzuziehen ist.

Beispiele:

Beispiel 1

Graphitkathoden üblicher Bauweise mit einer Länge von 3300 mm wurden mit herkömmlichen Stahlträgern als Kollektoren ausgerüstet und durch Einbringen von Stampfmassen mit unterschiedlichem Widerstand verbunden. Dabei verhielten sich die spezifischen Widerstände der Stampfmassen im randnahen Bereich zu den im Zentrumsbereich wie 5:1. Eine derart ausgerüstete Elektrolysezelle mit 20 Kathodenblöcken wurde 1000 Tage mit einer Stromstärke von 220 kA und

4,4 V betrieben. Als Vergleich wurden Zellen mit dem gleichen Kathodensystem betrieben, wobei eine einheitliche Stampfmasse verwendet wurde.

5 Nach der angegebenen Laufzeit wurden die Zellen entleert und zerlegt, und die Kathoden wurden auf ihren Verschleiß untersucht. Während bei den Kathoden des Vergleichsaufbaus der Abtrag in beiden Randzonen ca. 7,5 cm betrug, und in der Mitte der Kathode der Abtrag lediglich 2,5 cm war, konnte bei der erfindungsgemäßen Ausführung in den Randzonen nur ein Abtrag von ca. 4 cm, dagegen in der Mitte ein Abtrag von ca. 3,5 cm gemessen werden.

Beispiel 2

15 Graphitkathoden üblicher Bauweise mit einer Länge von 3300 mm wurden mit herkömmlichen Stahlträgern als Kollektoren ausgerüstet und auf übliche Weise durch Einbringen einer Stampfmasse verbunden. Eine Elektrolysezelle mit 20 Kathodenblöcken wurde 1000 Tage mit einer Stromstärke von 220 kA und 4,4 V betrieben (Vergleich). Erfindungsgemäß wurden die gleichen Kathoden mit Stahlträgern gemäß 2 in Fig. 4 verbunden, deren Enden bis zu einer Entfernung vom Ende der Kathode von ca. 700 mm auf 5/6 ihrer ursprünglichen Dicke abgefräst wurden. Der Übergang zu der unbearbeiteten Mittelzone wurde entsprechend der Fig. 7 mit einem Winkel von ca. 160 ° ausgeführt. Die abgefräste Fläche wurde mit einer Glimmerfolie 6 mit einer Dicke von ca. 0,3 mm belegt, darüber wurde an jedem Ende des Trägers eine Stahlplatte 5 mit geeigneten Abmessungen mit Hilfe von mit Glimmerfolien isolierten Manschetten gemäß Fig. 9 befestigt.

25 Die Stahlträger oder Kollektoren wurden gemäß dem in Fig. 4 dargestellten Aufbau soweit durch Einlegen von Glimmerfolien auf beiden Seiten isoliert, wie die mehrteilige Zone des Kollektors reichte, und mit einer üblichen Stampfmasse mit der Kathode montiert.

30 Nach der angegebenen Laufzeit wurden die Zellen entleert und zerlegt, und die Kathoden wurden auf ihren Verschleiß untersucht. Während bei den Kathoden des Vergleichsaufbaus der Abtrag in beiden Randzonen ca. 8 cm betrug, und in der Mitte der Kathode der Abtrag lediglich 2 cm war,

konnte bei der erfindungsgemäßen Ausführung in den Randzonen nur ein Abtrag von 3,5 cm, dagegen in der Mitte ein Abtrag von ca. 3 cm gemessen werden.

5 Es zeigte sich, daß durch derartige erfindungsgemäße Kathodensysteme ein erheblich gleichmäßigerer Abtrag der Kathoden mit einer deutlichen Verminderung des Abtrags in der Randzone erreicht werden konnte. Da die Nutzungsdauer der Kathode durch die Stelle des größten Abtrags begrenzt wird, ergibt sich durch Verwendung von Kathodensystemen gemäß der Erfindung eine erhebliche Verlängerung der Lebensdauer der Kathoden auf einfache und wenig arbeitsaufwendige Weise.

Bezugszeichenliste

	1	Kathode
5	2	Kollektor
	3	Material der Kathode (Graphit, halbgraphitischer, halb-graphitierter oder amorpher Kohlenstoff)
10	4	Kollektorzone mit höherer elektrischer Leitfähigkeit als die der Zone 5
	5	Kollektorzone
	6, 6', 6'', 6'''	isolierende Zwischenschicht
15	7, 8	Kollektorzonen
	9, 10	Metallplatten mit hohem elektrischen Widerstand
20	11	Metallplatte mit niedrigem elektrischen Widerstand
	12	Ende des Kollektors
	13	Stampfmasse
25	14	Gußeisen
	15	Manschette aus einem Metallband

5 **Patentansprüche**

1. Kathodensysteme für die elektrolytische Aluminiumgewinnung, umfassend Kohlenstoffkathoden und Kollektoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodensysteme in Richtung ihrer langen Achse auf der Seite der Stromabführungen von der Kathode zum Kollektor in mindestens zwei Teile mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand geteilt sind, derart daß der elektrische Widerstand von den Enden des Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil der Kathode an den Enden der Kathode mindestens das 1,2fache des elektrischen Widerstands von den Enden des Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil in der Mitte der Länge der Kathode beträgt.
2. Kathodensysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei unterschiedliche Kontaktmassen zur Kontaktierung von Kathoden und Kollektoren eingesetzt sind, wobei die Grenze zwischen Zonen unterschiedlicher Kontaktmassen senkrecht zur langen Achse der Kollektoren verläuft, und daß der Übergangswiderstand zwischen Kollektor und Kathode in der Mitte der Länge der Kathode kleiner ist als der Übergangswiderstand im Bereich der Enden der Kathode.
3. Kathodensysteme nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Mitte der Kathodenlänge die Kontaktmasse Gußeisen ist.
4. Kathodensysteme nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Enden der Kathodenlänge eine Kontaktmasse eingesetzt ist, die ausgewählt ist aus mit elektrisch leitfähigen Teilchen gefüllten Teeren, Teerpechen, Kunstharzen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen, und Klebstoffen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen.
5. Kathodensysteme nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen Teilchen ausgewählt sind aus partikulärem Kohlenstoff und Metallteilchen in Form von Pulvern, Schrot, Fasern, Whiskern und/oder Plättchen.

6. Kathodensysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kollektoren in Richtung ihrer langen Achse auf der Seite der Stromabführungen in die Kathode in mindestens zwei Teile mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand geteilt sind, derart daß der elektrische Widerstand von den Enden des Kollektors bis zu der den Enden der Kathode benachbarten Zone des Kollektors mindestens das 1,2-fache des elektrischen Widerstands von den Enden des Kollektors bis zu der der Mitte der Kathode benachbarten Zone des Kollektors beträgt.
7. Kathodensysteme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das metallische Material des Kollektors einheitlich ist, und der Kollektor in voneinander isolierte Zonen mit unterschiedlichem Querschnitt aufgeteilt ist.
8. Kathodensysteme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei verschiedene Metalle zum Aufbau des Kollektors eingesetzt werden.
9. Kathodensysteme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zone des Kollektors mit höherem Widerstand in Form einer Platte ausgeführt ist, die der Kathodenseite zugewandt ist.
10. Kathodensysteme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zone des Kollektors mit höherem Widerstand in Form einer Hülse ausgeführt ist, die die der Kathode zugewandte Seite und die von der Kathode berührten Flächen des Kollektors vollständig bedeckt.
11. Kathodensysteme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kollektor an den Flächen, die der Kathode zugewandt sind und aus Zonen unterschiedlichen Widerstands bis zur Kontaktierung des Kollektors bestehen, durch einen flächigen Isolator abgedeckt ist.
12. Verfahren zur Herstellung von Kathodensystemen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Kontaktmassen unterschiedlichen elektrischen Widerstands in die Aussparung auf der Unterseite der Kathode eingebracht werden, wobei der elektrische Widerstand der Kontaktmasse in der der Mitte der Kathodenlänge zugewandten Zone geringer ist als der der Kontaktmasse der dem Kathodenende zugewandten Zone.
13. Verfahren zur Herstellung von Kathodensystemen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Enden der Kathode eine Kontaktmasse aus mit elektrisch

leitfähigen Teilchen gefüllten Teeren, Teerpechen, Kunstharzen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen, oder Klebstoffen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen eingesetzt wird, und im Bereich der Mitte der Kathoden der Kontakt durch Ausgießen mit Gußeisen hergestellt wird.

5

14. Verfahren zur Herstellung von Kathodensystemen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein kantiger Metallstab an mindestens einer der Kathode zugewandten Fläche oberflächlich abtragend bearbeitet wird, und die entstandene Vertiefung mit einer Metallplatte oder Metallhülse elektrisch isolierend und mit dem ursprünglichen Maß bündig abgedeckt wird.

10

15. Anwendung von Kathodensystemen gemäß Anspruch 1 bei der elektrolytischen Gewinnung von Aluminium-Metall.

-O-O-O-

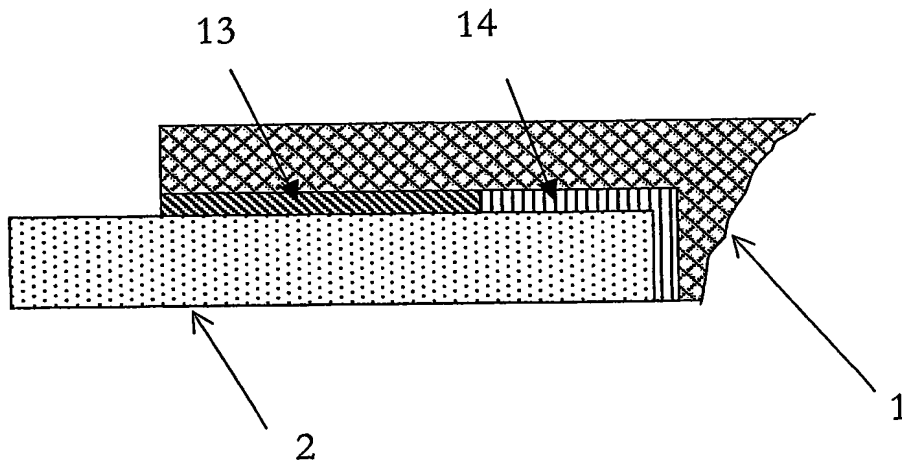
5

Zusammenfassung**Kathodensystem zur elektrolytischen Aluminiumgewinnung**

10 Kathodensysteme für die elektrolytische Aluminiumgewinnung, die in Richtung ihrer langen Achse auf der Seite der Stromabführungen von der Kathode in mindestens zwei Teile mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand geteilt sind, derart daß der elektrische Widerstand von den Enden des Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil der Randzone der Kathode mindestens das 1,2fache des elektrischen Widerstands von den Enden des Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil der Mitte der Kathode beträgt, wobei entweder die Kontaktmasse oder

15 der Kollektor in Zonen unterschiedlichen Widerstands aufgeteilt sind, Verfahren zu deren Herstellung und deren Anwendung bei der elektrolytischen Gewinnung von Aluminium.

Zusammenfassung
Abstract
Abrégé



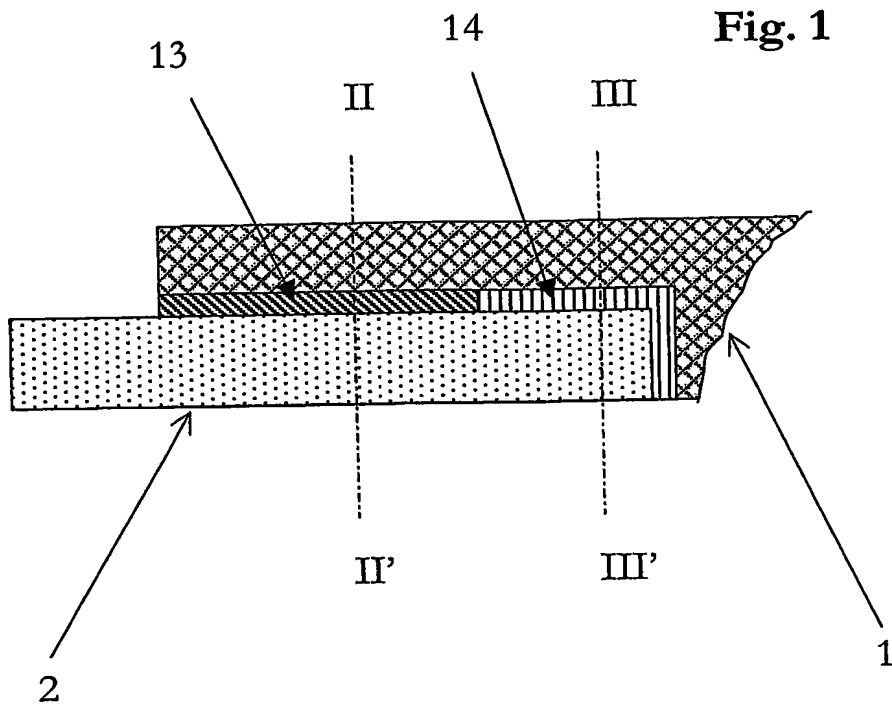


Fig. 2

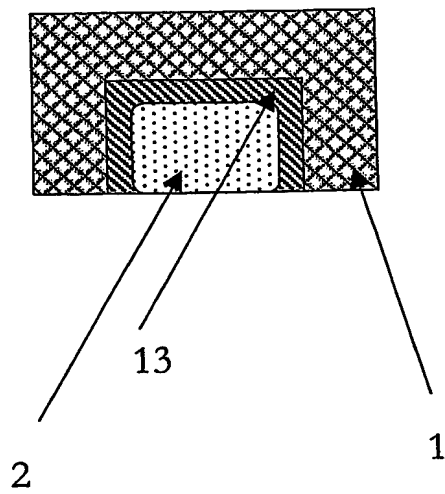


Fig. 3

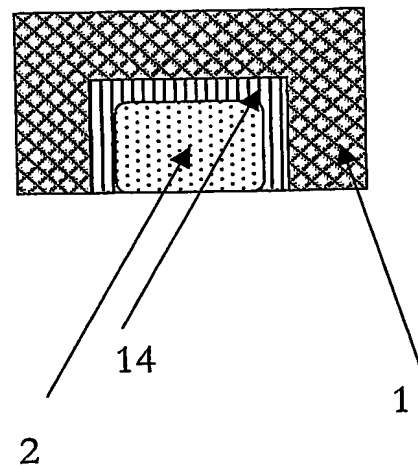


Fig. 4

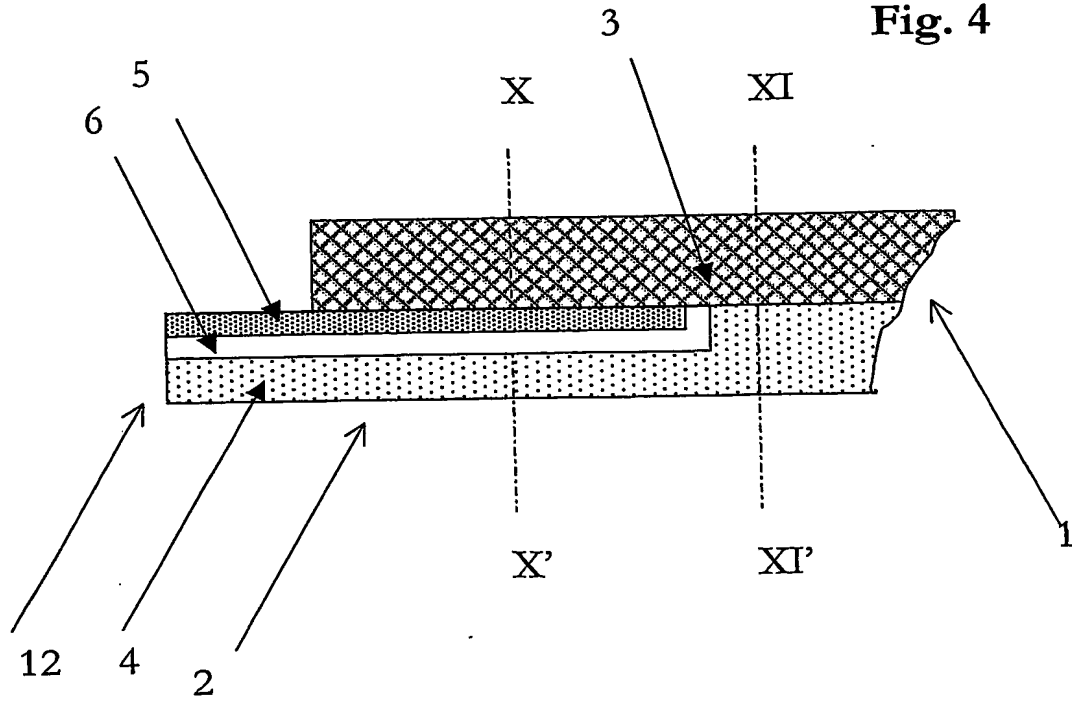


Fig. 5

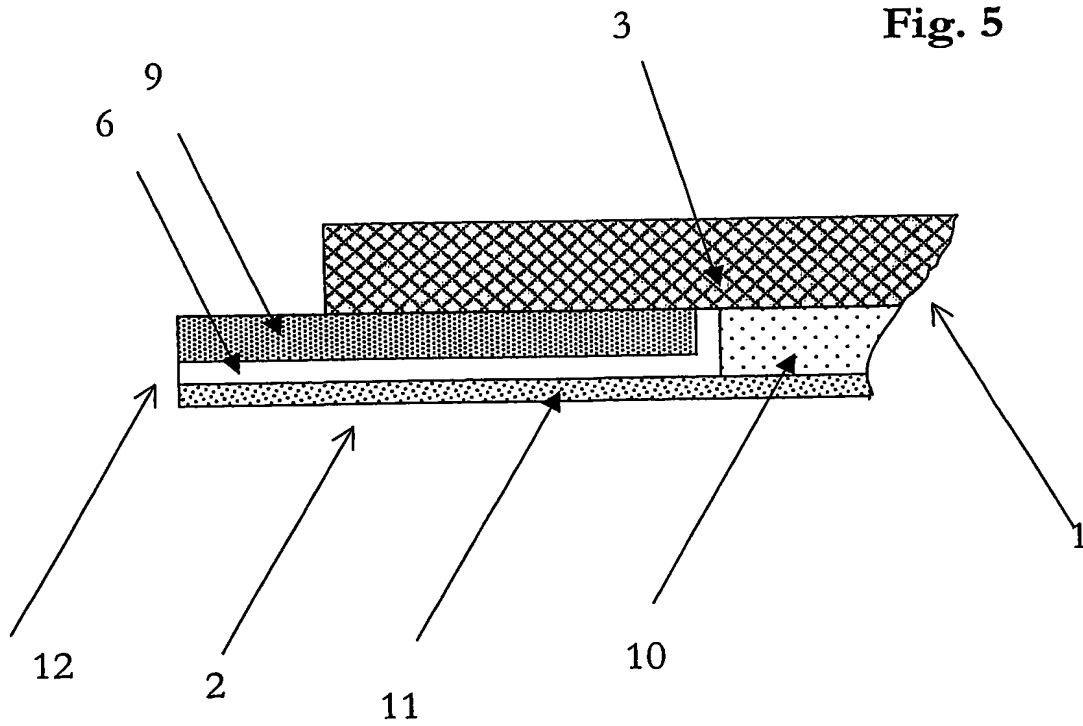


Fig. 6

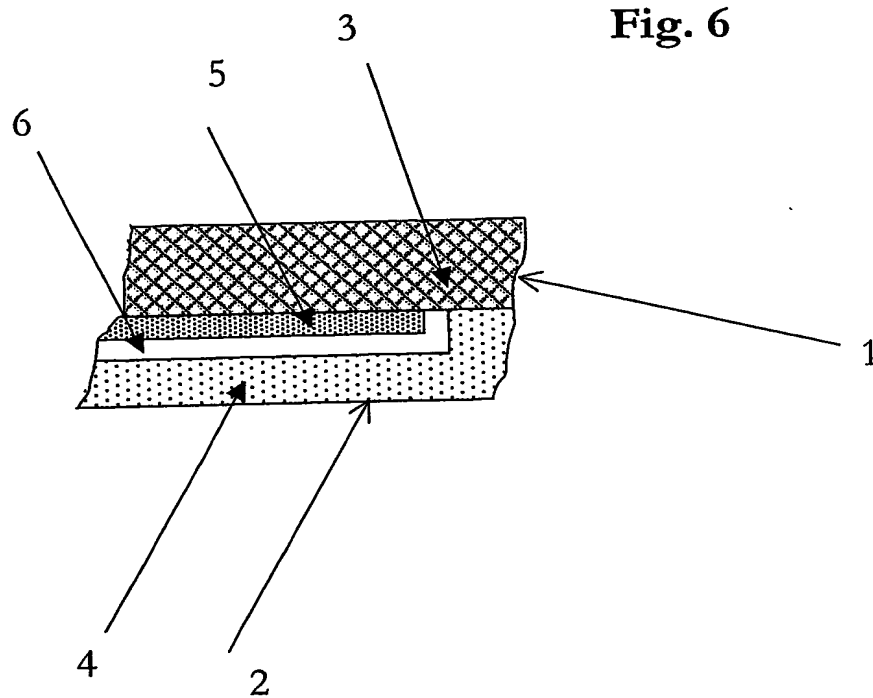


Fig. 7

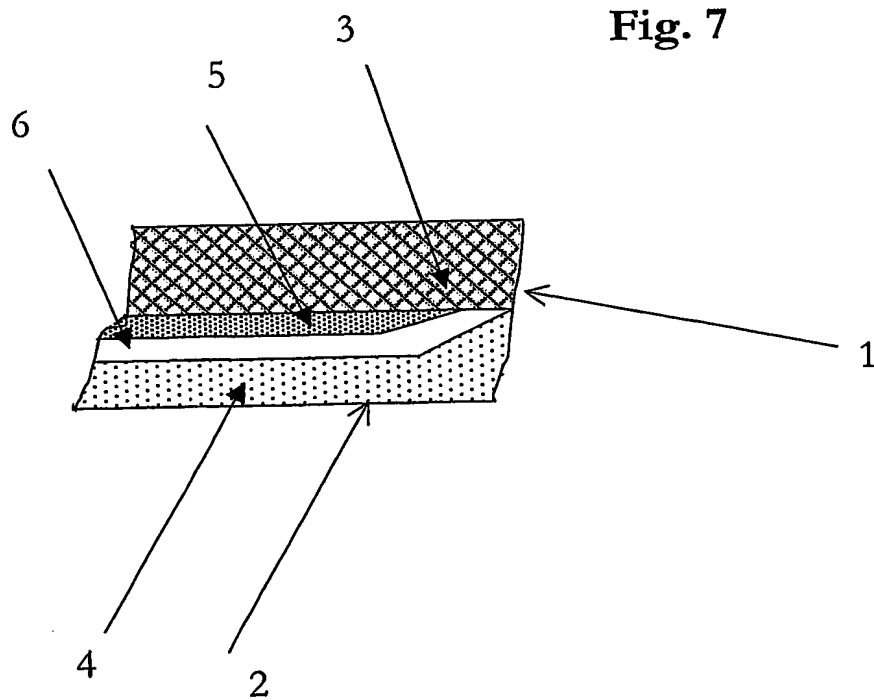


Fig. 8

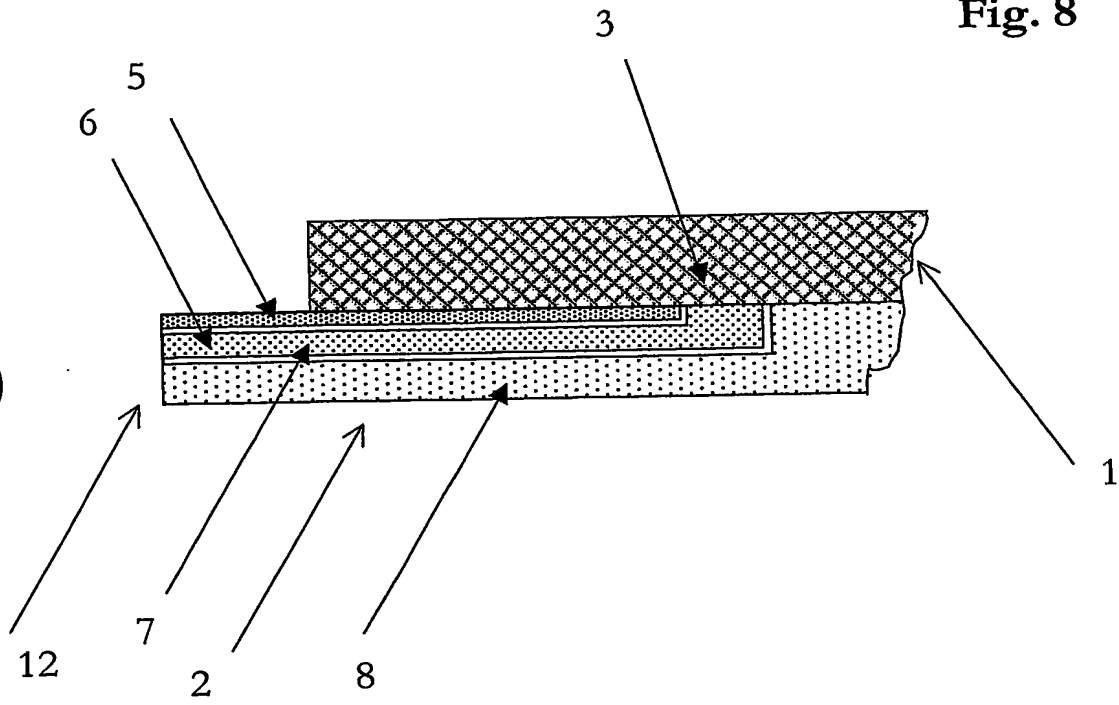


Fig. 9

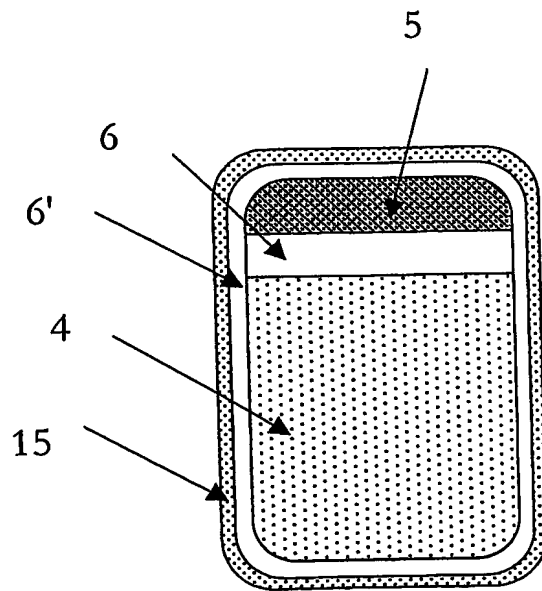


Fig. 10

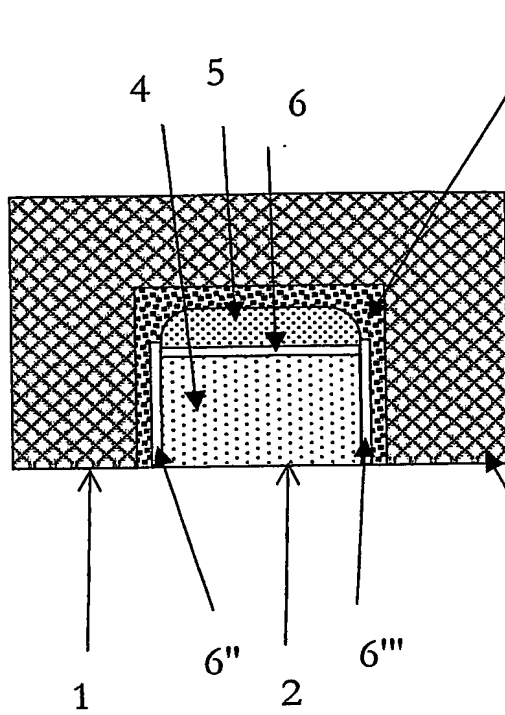


Fig. 11

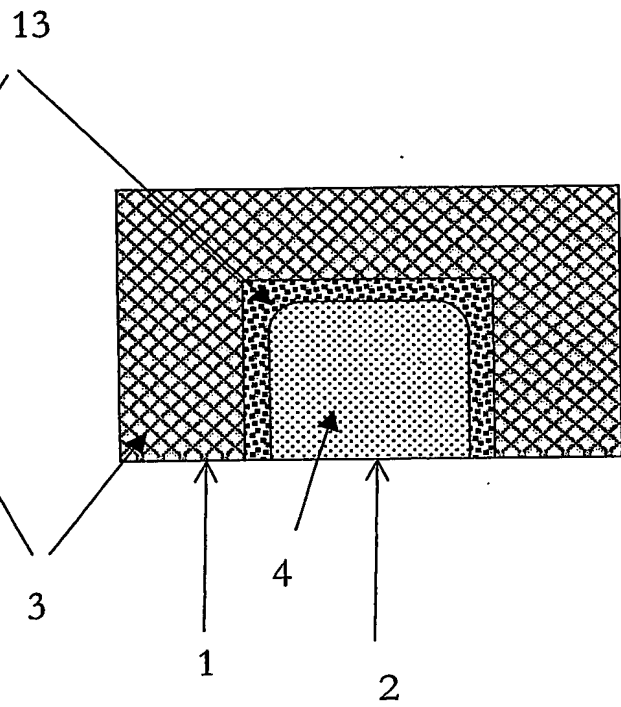
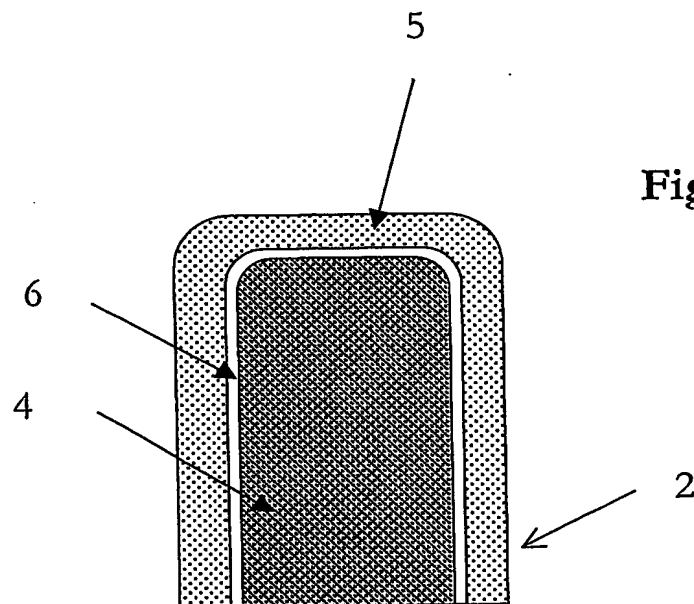


Fig. 12



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.